

(54) FLUORORUBBER COMPOSITION SOLUTION

(11) 2-248453 (A) (43) 4.10.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-69579 (22) 22.3.1989
 (71) NOK CORP (72) RIKITO EGUCHI(1)
 (51) Int. Cl⁵. C08L27/12, C09D127/16

Ce

PURPOSE: To obtain a rubber composition solution excellent in long-term stability and forming a coating film firmly adhering to a metallic surface by dissolving a composition comprising a fluororubber, a specified vulcanizing agent and a specified acid acceptor in a ketone/alcohol mixed solvent.

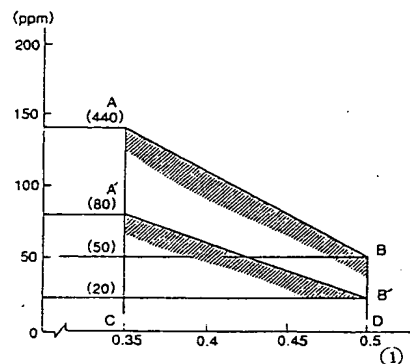
CONSTITUTION: A solution of a fluororubber composition comprising a fluororubber, a polyol/quat. ammonium or phosphonium salt vulcanizer and an amine vulcanizer and magnesium oxide as an acid acceptor in a ketone/alcohol mixed solvent. As the fluororubber, a vinylidene fluoride copolymer (e.g. vinylidene fluoride/hexafluoropropene copolymer) which has a low viscosity can be desirably used because it can be easily formed into a solution. The mixing ratio of the rubber composition is such that about 0.1-10 pts.wt. polyol or about 0.5-10 pts.wt. quat. ammonium or phosphonium salt and about 0.1-10 pts.wt. amine vulcanizer as the compound vulcanization system and about 1-30 pts.wt. magnesium oxide are present per 100 pts.wt. fluororubber.

(54) THERMOPLASTIC RESIN MOLDING COMPOSITION

(11) 2-248454 (A) (43) 4.10.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-67675 (22) 22.3.1989
 (71) ASAHI CHEM IND CO LTD (72) ATSUSHI SHICHIZAWA(1)
 (51) Int. Cl⁵. C08L51/04, C08L25/12, C08L55/02//C08F279/02

PURPOSE: To obtain a resin composition having a high drying rate and a low residual water content after being dried for a given time by mixing a copolymer obtained by grafting two specified compounds onto a rubberlike polymer with a copolymer comprising these two compounds and specifying its Na and K contents.

CONSTITUTION: A resin composition comprising a copolymer (a) prepared by grafting a vinyl cyanide compound and an aromatic vinyl compound onto a rubberlike polymer and a copolymer (b) comprising the vinyl cyanide compound and the aromatic vinyl compound, wherein the amount of the rubberlike polymer is 5-50 pts.wt., the average content of the component derived from the vinyl cyanide compound in the resin components except the rubberlike polymer is 0.35-0.5, and the sum of the contents of sodium and potassium is each 140-50ppm when the average content of the component derived from the vinyl cyanide compound is 0.35-0.50 and has a value falling within the scope of section ABCD shown in the diagram.



①: average content

(54) CONDUCTIVE COMPLEX OF THIOPHENE OLIGOMER

(11) 2-248455 (A) (43) 4.10.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-69718 (22) 22.3.1989
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (72) KATSUYA WAKITA(3)
 (51) Int. Cl⁵. C08L65/00, C08G61/12, H01B1/12

PURPOSE: To obtain the title complex having a high electric conductivity by mixing a thiophene oligomer having α - α' bonds with a Lewis acid.

CONSTITUTION: A conductive complex comprising a thiophene oligomer having α - α' bonds and a Lewis acid. The thiophene oligomers having α - α' bonds can give a good result mainly because of a decrease in the ionization potential caused by the development of a π -conjugated system in the oligomer. Among them, thiophene oligomers of a degree of polymerization of 3-5, namely terthiophene, quaterthiophene and quinquethiophene are particularly desirable. As the Lewis acid, one having a high electron affinity is desirable, and especially 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, tetracyanoethylene and iodine can give an excellent complex with the thiophene oligomer.

①

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-248453

⑬ Int.Cl.⁵

C 08 L 27/12
C 09 D 127/16

識別記号

LGJ
PFG

庁内整理番号

7445-4J
7445-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)10月4日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 フッ素ゴム配合物溶液

⑮ 特 願 平1-69579

⑯ 出 願 平1(1989)3月22日

⑰ 発 明 者 江 口 力 人 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌオーケー株式会社内

⑱ 発 明 者 渡 辺 勉 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌオーケー株式会社内

⑲ 出 願 人 エヌオーケー株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号

⑳ 代 理 人 弁理士 吉田 俊夫

明 細 書

1 発明の名称

フッ素ゴム配合物溶液

2 特許請求の範囲

1. フッ素ゴム、ポリオール-第4アンモニウム塩または-第4ホスホニウム塩系加硫剤およびアミン系加硫剤ならびに酸化マグネシウム受酸剤を含有するフッ素ゴム配合物のケトン-アルコール混合溶媒溶液よりなるフッ素ゴム配合物溶液。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、フッ素ゴム配合物溶液に関する。更に詳しくは、金属面のフッ素ゴム被覆などに有効に用いられるフッ素ゴム配合物溶液に関する。

(従来の技術)および(発明が解決しようとする課題)

金属面のフッ素ゴム被覆などに用いられるフッ素ゴム配合物溶液は、一般に経時安定性に乏しく、2〜5日間程度でゲル化する現象がみられる。また、このようなフッ素ゴム配合物溶液は、塗布して塗

膜化させた場合、溶媒の乾燥と同時にスコーチが剥離し、接着性に乏しい欠点もみられる。

本発明の目的は、金属面の被覆などに用いられるフッ素ゴム配合物溶液の保存安定性を向上させてゲル化を防止し、更に金属面に塗布した後の塗膜を強固に接着せしめるフッ素ゴム配合物溶液を提供することにある。

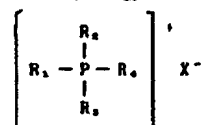
(課題を解決するための手段)

かかる目的を達成せしめる本発明のフッ素ゴム配合物溶液は、フッ素ゴム、ポリオール-第4アンモニウム塩または-第4ホスホニウム塩系加硫剤およびアミン系加硫剤ならびに酸化マグネシウム受酸剤を含有するフッ素ゴム配合物のケトン-アルコール混合溶媒溶液よりなる。

フッ素ゴムとしては、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン-テトラフルオロエチレン3元共重合体などのフッ化ビニリデン共重合体であって、溶液化するために低粘度のものが好んで用いられる。

ポリオール-第4ホスホニウム塩または-第4アンモニウム塩系(ポリオール複合系)加硫剤のポリオールとしては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーフルオロプロパン[ビスフェノールAF]、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシフェニルスルホン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンなどが用いられ、好ましくはビスフェノールA、ビスフェノールAF、ヒドロキノンなどが用いられる。これらはまた、アルカリ金属塩あるいはアルカリ土類金属塩の形であってもよい。

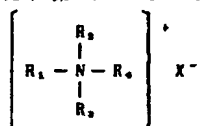
これらのポリオールと組合されて用いられる第4ホスホニウム塩は、一般式



(ここで、 $R_1 \sim R_5$ はアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルケニル基、ポリオキシアルキル

ロリド、トリオクチルメトキシエトキシエチルホスホニウムクロリド、トリフェニルエトキシカルボニルメチルホスホニウムクロリド、トリフェニルアリルホスホニウムクロリドなどが用いられる。

また、第4アンモニウム塩は、一般式



(ここで、 $R_1 \sim R_5$ および X^- は上記と同じである)で表わされる化合物、1-アルキルピリジニウム塩、5-アラルキル-1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ネニウム塩、8-アラルキル-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセニウム塩などが用いられる。

更に、アミン系加硫剤としては、N,N'-ジシナミリデン-1,6-ヘキサンジアミン、ヘキサメチレンジアミンモノカーボネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)カーバメートなどが用いられる。加硫剤として、ポリオール複合系のみを用いた場合には接着力が十分ではなく、またアミン系のみを用いた場合には加硫速度が遅く、

ン基またはフルオロアルキル基などであり、 X^- はハライド、ヒドロキシレート、アルコキシレート、カルボキシレート、フェノキサイド、スルホネート、サルフェート、サルファイト、カーボネートまたはナイトレートなどの陰イオンである)で表わされ、例えばテトラフェニルホスホニウムクロリド、テトラフェニルホスホニウムブロミド、テトラオクチルホスホニウムクロリド、テトラ-n-ブチルホスホニウムクロリド、テトラエチルホスホニウムクロリド、テトラメチルホスホニウムクロリド、トリフェニルベンジルホスホニウムクロリド、トリフェニルベンジルホスホニウムブロミド、トリフェニルベンジルホスホニウムステアレート、トリフェニルベンジルホスホニウムベンゾエート、トリフェニルイソブチルホスホニウムブロミド、トリオクチル-n-ブチルホスホニウムクロリド、トリオクチルベンジルホスホニウムクロリド、トリオクチルベンジルホスホニウムアセテート、トリフェニル-2,4-ジクロルベンジルホスホニウムク

實用性に欠けるようになる。

フッ化ゴム配合物では、いずれもフッ素ゴム100重量部当り、複合加硫剤のポリオールが約0.1~10重量部、好ましくは約0.5~6重量部、また第4級塩が約0.5~10重量部、好ましくは約1~8重量部、アミン系加硫剤が約0.1~10重量部、好ましくは約0.5~6重量部、更に酸化マグネシウムが約1~30重量部、好ましくは約5~15重量部の割合でそれぞれ用いられている。

かかるフッ素ゴム配合物は、固型分濃度約20~40重量%のケトン-アルコール混合溶媒の溶液として用いられる。ケトンとしてはメチルイソブチルケトンが、またアルコールとしてはメタノールが好んで用いられる。両者の混合溶媒において、ケトンの割合が多いとゲル化が早められ、またアルコールの割合が増すと経時安定性は改善されるものの溶解性が低下するようになるので、その混合割合の範囲としては重量比でケトン約90~30%に対しアルコールが約10~70%の割合で用いられる。

このようにして調製されたフッ素ゴム配合物溶

液は、金属面のフッ素ゴム被覆などに用いられる。被覆に際しては、市販のシリコン系プライマーなどで処理された金属板にこの溶液が塗布され、乾燥させた後、オープン加熱して加硫接着が行われる。

〔 発明の効果 〕

本発明に係るフッ素ゴム配合物溶液は、その溶液形成状態での経時安定性にすぐれており、金属面に塗布して形成させた耐熱性フッ素ゴム塗膜の接着強度も良好である。従って、このフッ素ゴム配合物溶液は、フッ素ゴム被覆金属板としての耐熱ガスケットなどの製造に有効に用いることができる。

〔 実施例 〕

次に、実施例について本発明を説明する。

実施例

フッ素ゴム(デュポン社製品バイトンA-35)	100重量部
HTカーボンブラック	60
酸化マグネシウム(#30)	10
第4ホスホニウム塩(同社製品Curative 20)	2

表に示される。

比較例 1

実施例において、酸化マグネシウムの代わりに、水酸化カルシウムが4重量部用いられた。

比較例 2

実施例において、酸化マグネシウムの代わりに、リサーチが4重量部用いられた。

比較例 3

実施例において、混合溶液の代わりに、メチルイソブチルケトン単独溶液が用いられた。

比較例 4

実施例において、N,N'-ジシナミリデン-1,6-ヘキサジアミンが用いられなかった。

比較例 5

実施例において、第4ホスホニウム塩およびビスフェノールAFが用いられなかった。

以上の各比較例での接着試験結果ならびにゴム糊安定性も、次の表に併記される。

(以下余白)

ビスフェノールAF(同社製品Curative 30)	4
N,N'-ジシナミリデン-1,6-ヘキサジアミン	3

以上の配合成分よりなるフッ素ゴム配合物を、メチルイソブチルケトン-メタノール等重量混合溶液に、固型分濃度が30重量%となるように溶解させた。

このフッ素ゴム配合物溶液を、シリコン系プライマー(日本ユニカー製品AF133)塗布ステンレススチール板(#301、厚さ0.25mm、表面ヘアーライン処理)のプライマー塗布面に、乾燥被膜として30μmの厚さになるように塗布し、乾燥後220℃のオープン中に入れ、9分間加熱加硫した。

このようにして作成されたフッ素ゴム被覆金属板を、幅25mm、長さ60mmに切断してテストピースとし、2枚のテストピースの各端部を接着ラップ面積25mm×10mmで、瞬間接着剤(スリーボンド社製品1743)で接着固定し、オートグラフを用いて20mm/分の速度で引張試験を行った。得られた接着試験結果は、ゴム糊安定性(25℃でガラスびんに密封した状態のゴム溶液の変化)と共に、後記

表

例	接着強度(tg/cm)	ゴム糊安定性
実施例	130	10日間異常なし
比較例 1	65	1日でゲル化
" 2	110	3日でゲル化
" 3	120	4日でゲル化
" 4	30	10日間異常なし
" 5	95	"

なお、実施例ではゴム層の破壊が面積比で100%であったが、各比較例ではゴム層破壊が100%とはならず、金属面破壊がみられた。また、加硫速度についてみると、キラストメーター90%トルク上昇迄の時間が、180℃で実施例では6分間であったが比較例5では10分間以上を要した。

代理人

井理士 吉田 俊夫